

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-231928

(43)Date of publication of application : 22.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

B01J 47/12

C08J 5/22

H01M 8/10

(21)Application number : 11-033109

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1999

(72)Inventor : TERADA ICHIRO
HIGUCHI YOSHIKI

(54) SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer electrolyte fuel cell having high strength even if the membrane is thin, and capable of maintaining high performance for a long time, by using a cation exchange membrane comprising per-fluorocarbon copolymer containing a sulfonic acid group as a solid high polymer electrolyte, including a reinforcement material of polyethylene fiber having a weight average molecular weight of not less than a specific value.

SOLUTION: A woven cloth having 10-200 warps and 10-200 wefts/inch independently for each and a thickness of 10-80 μm is obtained by using polyethylene fabric with ultrahigh molecular weight and high density having weight average molecular weight of not less than 1 million, and the number of deniers of 0.8-50. After a gamma ray is radiated to a woven cloth flattened by applying pressure to this woven cloth, an operation to impregnate it in a solution of per-fluorocarbon copolymer containing a sulfonic acid group with concentration of 8% and dry it is repeated. A cation exchange membrane reinforced by this woven cloth consequently obtained has high tensile strength of 8.5 kg/cm and a low specific resistance of 5 $\Omega\cdot\text{cm}$ and is used for a solid polymer electrolyte. Thereby, high performance can be maintained for a long

time.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-231928
(P2000-231928A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 F 0 7 1
B 0 1 J 47/12		B 0 1 J 47/12	C 5 H 0 2 6
C 0 8 J 5/22	1 0 1	C 0 8 J 5/22	1 0 1
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-33109
(22) 出願日 平成11年2月10日 (1999.2.10)

(71) 出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(72) 発明者 寺田 一郎
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内
(72) 発明者 樋口 義明
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】膜厚が薄くても強度が高くかつ抵抗が低い陽イオン交換膜を固体高分子電解質として有する、出力密度が高い固体高分子型燃料電池の提供。

【解決手段】スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を固体高分子電解質として有し、前記陽イオン交換膜は、重量平均分子量が100万以上のポリエチレン繊維からなる補強材を含有する固体高分子電解質型燃料電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を固体高分子電解質として有し、前記陽イオン交換膜は、重量平均分子量が 100 万以上のポリエチレン繊維からなる補強材を含有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】前記ポリエチレン繊維は、デニール数が 0.8～50 である請求項 1 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】前記陽イオン交換膜は、前記ポリエチレン繊維からなる織布により補強されており、該織布は、縦糸及び横糸のデニール数がそれぞれ独立に 0.8～50 であり、縦糸及び横糸の密度がそれぞれ独立に 10～200 本/インチであり、かつ厚さ 10～80 μm である請求項 1 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 4】前記陽イオン交換膜は、前記ポリエチレン繊維からなる不織布により補強されており、該不織布は、目付量 5～50 g/m^2 かつ厚さ 10～80 μm である請求項 1 又は 2 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 5】前記ポリエチレン繊維が、1 m^2 あたりに 1～30 g 分散されていることにより前記陽イオン交換膜が補強されている請求項 2 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 6】前記ポリエチレン繊維の表面は、放射線処理、放電処理、薬品処理又は放射線グラフト重合処理により処理されている請求項 1、2、3、4 又は 5 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 7】スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体が、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_q-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$ に基づく重合単位（ただし、X はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、m は 0～3 の整数、n は 0～12 の整数、q は 0 又は 1 であり、 $m=q=n=0$ ではない。）とを含む共重合体である請求項 1、2、3、4、5 又は 6 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 8】前記陽イオン交換膜は、スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体の溶液又は分散液をキャスト法により製膜されてなる請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、プロトン伝導性の高分子膜を電解質として用いる固体高分子電解質型燃料電池の研究が進んでいる。固体高分子電解質型燃料電池は、作動温度が低く出力密度が高かつ小型化が可能のため、車載用電

源等の用途に対し有望視されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】固体高分子型燃料電池に使用される高分子膜は、通常厚さ 100～200 μm のプロトン伝導性イオン交換膜であり、特にスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜が、基本特性に優れるため広く検討されている。しかし、燃料電池が例えば車載用電源の用途に使用できるほど高出力密度を得るためには、現在提案されている陽イオン交換膜は抵抗が充分には低くない。

【0004】上記陽イオン交換膜の抵抗を低減するには、スルホン酸基濃度を増加する方法と膜厚を薄くする方法があるが、スルホン酸基濃度が著しく増加すると膜の機械的強度が低下したり、燃料電池の長期運転により膜がクリープしやすくなり燃料電池の耐久性が低下するなどの問題が生じる。一方、膜厚を薄くすると膜の機械的強度が低下し、ガス拡散電極と接合させるときなどに加工しにくかったり取扱いが困難になるなどの問題が生じる。

【0005】上記の問題を解決する方法として、スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなるフィルムとポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE という）からなる多孔体とを複合化した陽イオン交換膜が提案されている（マーク・W. バーブルジラ、AICHE ジャーナル、1992 年、38、93）。しかしこの膜は、膜厚は薄くできるものの、多孔体状の PTFE の存在により抵抗が充分には低下しない。

【0006】そこで本発明は、膜厚が薄くても強度が高くかつ抵抗が低い陽イオン交換膜を固体高分子電解質として有することにより、長期にわたって出力密度が高い固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、重量平均分子量が 100 万以上の超高分子量高密度ポリエチレン繊維を用いて補強されたスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を固体高分子電解質とする固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

【0008】本発明における補強材であるポリエチレン繊維は、重量平均分子量が 100 万以上、好ましくは 300 万以上である。重量平均分子量が 100 万より小さいと、陽イオン交換膜の強度を高められない。

【0009】本発明におけるポリエチレン繊維のデニール数は 0.8～50 が好ましい。デニール数が 0.8 より小さいと繊維強度が低いため、加工の際に切れやすい。デニール数が 50 より大きいと、スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体と複合化して製膜すると陽イオン交換膜の膜厚が厚くなり、抵抗が高くなる。デニール数は特に 5～30 が好ましい。

【0010】本発明における補強材の形態は、ポリエチレン繊維からなるフィラメントを織った織布又は該フィ

ラメントを撚り合わせた糸を織った織布でもよいし、不織布でもよい。また、ポリエチレン繊維からなるフィラメントを陽イオン交換膜中に分散させて補強してもよい。ポリエチレン繊維からなる補強材は、PTFE多孔体と比較して網目構造のコントロールにより補強の自由度が高いこと、開口率が高くても補強効果が高いため抵抗の上昇を少なくできること、及び寸法安定性に優れていること等の利点がある。

【0011】補強材が織布からなる場合は、縦糸及び横糸のデニール数がそれぞれ独立に0.8~50、特に5~30であることが好ましい。縦糸、横糸のデニール数が0.8より小さいと膜の補強効果が不十分となり、50より大きいと縦糸と横糸の交点にピンホールやクラックが発生しやすい。縦糸及び横糸としては、デニール数が0.8~50であればモノフィラメント、マルチフィラメントのいずれも使用できる。マルチフィラメントは、糸断面を偏平化できるため、織布の開口率を減少させても陽イオン交換膜の抵抗の上昇を抑えられるので好ましい。

【0012】織布の縦糸及び横糸の密度は、10~200本/インチ、特に50~150本/インチが好ましい。10本/インチより少ないと目づれが生じやすく、また織布の強度が低下する。200本/インチより多いと織布の開口面積が小さくなり、同時に陽イオン交換膜の厚さが厚くなる。

【0013】また、上記織布は、120℃以下の温度にて平板プレスやロールプレス等により偏平化されることが好ましく、織布の厚さは10~80μm、特に15~40μmであることが好ましい。10μmより薄いと陽イオン交換膜に対する補強効果が顕著に現れない。また80μmより厚いと陽イオン交換膜の厚さが厚くなり膜抵抗が増大する。

【0014】補強材が不織布からなる場合は、目付量が5~50g/m²、特に20~40g/m²であることが好ましい。目付量が5g/m²より小さいと不織布の強度が低下し、50g/m²より大きいと不織布の開口面積が小さくなり厚さが厚くなる。また、不織布の厚さは10~80μm、特に15~40μmが好ましい。10μmより薄いと陽イオン交換膜に対する補強効果が顕著に現れない。また80μmより厚いと陽イオン交換膜の厚さが厚くなり膜抵抗が増大する。

【0015】陽イオン交換膜中にポリエチレン繊維を分散させて補強する場合には、ポリエチレン繊維は陽イオン交換膜1m²あたりに1~30g、特に10~25g/m²分散されていることが好ましい。陽イオン交換膜中のポリエチレン繊維の密度が1g/m²より低いと補強効果が顕著に現れない。また30g/m²より高いとスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体と補強材を複合製膜する場合に、膜を平坦化できない。

【0016】本発明で使用するポリエチレン繊維からな

る補強材の表面は、放射線処理、放電処理、薬品処理又はグラフト重合法処理されていることが好ましい。補強材にこれらの処理が施されていると、スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体と補強材を複合製膜する際に該重合体と補強材との接着性が向上し、強度の高い陽イオン交換膜が得られる。

【0017】放射線処理の方法としては、γ線や電子線が用いられる。放射線の照射線量は1~200kGy、特に10~100kGyが好ましい。照射線量が1kGyより小さいと表面処理効果が小さく、また200kGyより大きいとポリエチレン分子鎖の切断が進行し、ポリエチレン繊維自体の強度が低下する。照射線量が1~200kGyの場合には繊維の強度低下は著しくなく、カルボン酸基や水酸基などの官能基やラジカル等、スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体との接着性を向上させうる活性種が補強材に効率的に導入される。

【0018】放電処理の方法としては、常圧下でのコロナ放電処理や減圧下でのプラズマ放電処理が挙げられる。コロナ放電の処理条件としては、出力が1~3kW、処理速度が3~30m/分であることが好ましい。出力が1kWより小さいと放電できず、また3kWより大きいと発熱量が大きくなり補強材の強度が低下する。処理速度が3m/分より遅いと、処理が過度に行われるため補強材の強度が低下する。30m/分より速いと十分に処理できないおそれがある。

【0019】プラズマ放電の処理条件としては、圧力5~100Paの空気、酸素、アルゴン等の気体の存在下で、出力0.01~0.5kW、処理速度0.01~5m/分で処理するのが好ましい。圧力が5Paより低かったり100Paより高いと放電できない。使用する気体は特に限定されないが、カルボン酸基や水酸基などの官能基を補強材に導入するためには酸素を含む気体が好ましい。またアルゴンはプラズマを安定させる効果があるので好ましい。気体は単独で用いてもよいが2種以上の気体を混合して用いてもよい。

【0020】出力が0.01kWより低いと処理効果が小さく、また0.5kWより高いと発熱が大きく補強材の強度が低下する。処理速度は0.01m/分より遅いと処理が過度となり補強材の強度が低下し、また5m/分より速いと十分に処理できないおそれがある。

【0021】薬品処理の方法としては、クロロスルホン酸、硫酸、発煙硫酸、発煙硫酸/りん酸トリエチル錯体等に補強材を浸漬する方法が挙げられる。なかでもクロロスルホン酸を使用すると、低温でも効率的にスルホンクロリド基を導入でき、さらに加水分解によりスルホン酸基を導入できるため、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体との接着性が向上できるので好ましい。クロロスルホン酸を用いる場合は、そのまま用いてもよいが、補強材への官能基導入の反応を制御するために、テ

トラクロロエタンやトリクロロエタン等の溶媒で10～50重量%程度に希釈して使用することが好ましい。

【0022】放射線グラフト重合法による処理方法としては、補強材に官能基を含有するモノマー又は官能基を導入可能なモノマー（以下、まとめて官能基導入モノマーという）を浸漬させながら放射線照射しグラフト重合させてもよいし、補強材に放射線を照射した後に官能基導入モノマーを浸漬させてグラフト重合させてもよい。しかし、補強材に官能基導入モノマーを浸漬させながら放射線照射する方法は取り扱いが煩雑であるので、後者の方法が好ましい。

【0023】放射線グラフト重合法における放射線処理は、上述した放射線処理と同様の条件にての処理が好ましい。さらにここでの放射線照射は、照射中に発生するラジカルを保護するため、減圧下又は窒素等の不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。また、放射線を照射してから補強材を官能基導入モノマーに浸漬するまでの間は、ラジカル濃度の低下を防ぐために補強材を低温で保持することが好ましい。補強材の官能基導入モノマーへの浸漬も、減圧下又は不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましく、グラフト重合の温度は40～90℃が好ましい。

【0024】官能基導入モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、アクリロニトリル、アクロレイン、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルアセテート、スチレンスルホン酸又はその塩、アクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、クロトン酸、イタコン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、パーフルオロスルホンフルオリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、アリアルアミン又はその塩、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、1-ビニルイミダゾール、2-ビニルピラジン、4-(3-ブテンル)ピリジン、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-(3-(N,N-ジメチル)アミノプロピル)アクリルアミド、2-(N,N-ジメチルアミノエチル)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニル基とスルホン酸基を有する化合物又はその塩、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3))_v-(\text{CF}_2)_w-\text{COOCH}_3$ 等で表されるメトキシカルボニル基を有する含フッ素化合物（ただし、 v, w は0以上の整数であり、 $v=w=0$ ではない。）等が挙げられる。

【0025】上記官能基導入モノマーは液体である場合は補強材を直接浸漬してもよいし、溶媒を用いて希釈してから補強材を浸漬してもよい。また、補強材を官能基導入モノマーに浸漬する方法以外に、減圧下で官能基導入モノマーを気体にして補強材に導入する方法も採用でき、この場合は窒素等の不活性ガスで気体を希釈するこ

ともできる。官能基導入モノマーが固体である場合は、官能基導入モノマーが溶解する溶媒に溶解させて使用する。

【0026】上記の放射線処理、放電処理、薬品処理及びグラフト重合法処理は、いずれか1種の処理を行ってもよいし、2種以上の処理を併用してもよい。

【0027】本発明におけるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体としては、従来より公知の重合体が広く採用される。特に $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_q-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$ で表されるフルオロビニル化合物に基づく重合単位（ただし、Xはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 m は0～3の整数、 n は0～12の整数、 q は0又は1であり、 $m=q=n=0$ ではない。）と、テトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレン等のパーフルオロオレフィン、クロロトリフルオロエチレン、又はパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）等に基づく重合単位と、を含む共重合体が好ましい。なかでも上記フルオロビニル化合物に基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位とを含む共重合体が好ましい。

【0028】上記フルオロビニル化合物に基づく重合単位のスルホン酸型官能基は、通常、フルオロビニル化合物がテトラフルオロエチレンと共重合される際は $-\text{SO}_2\text{F}$ であり、共重合された後に加水分解により $-\text{SO}_3\text{H}$ に変換される。

【0029】共重合されるフルオロビニル化合物の好ましい例としては、下記のものが挙げられる。ただし、式中 r は1～8の整数であり、 s は1～8の整数であり、 t は0～8の整数であり、 u は1～3の整数である。

【0030】 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_r\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_s\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_t\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_u\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ 。

【0031】スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体中のスルホン酸基の濃度、すなわちイオン交換容量は0.5～2.0ミリ当量/グラム乾燥樹脂、特に0.7～1.6ミリ当量/グラム乾燥樹脂が好ましい。イオン交換容量が0.5ミリ当量/グラム乾燥樹脂より小さいと陽イオン交換膜の抵抗が大きくなる。一方、2.0ミリ当量/グラム乾燥樹脂より大きいと陽イオン交換膜の機械的強度が弱いおそれがある。

【0032】ポリエチレン繊維からなる補強材による陽イオン交換膜の補強方法は、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の溶液又は分散液を用いたキャスト法が好ましい。織布又は不織布からなる補強材は、例えば上記溶液に含浸させた後、乾燥、製膜を行い陽イオン交換膜を得る方法が好ましい。ポリエチレン繊維を陽イオン交換膜中に分散させる場合は、例えばポリエチレンテレ

フタレート等の支持体フィルム上にスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の溶液又は分散液を塗布した後、ポリエチレン繊維を散布し乾燥させ陽イオン交換膜を得る方法が好ましい。

【0033】上記したキャスト法以外の製膜方法としては、加熱加圧プレスやロールプレスなどの熔融熱成形による製膜も考えられるが、補強材とスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体を十分に接着するためには、ポリエチレン繊維の劣化する温度である140℃以上の高温処理が必要となるため好ましくない。

【0034】上記のキャスト法で得られる補強された陽イオン交換膜の厚さは、15～100μm、特に20～80μmが好ましい。

【0035】本発明における補強された陽イオン交換膜は、その両面にガス拡散電極（燃料極及び空気極）が密着して配置され、さらにその外側にセパレータが配置され燃料電池が構成される。

【0036】ガス拡散電極は、通常白金等の触媒微粒子を担持させた導電性のカーボンブラック粉末をPTFE等の疎水性樹脂からなる結着材を用いて成形された多孔質シートからなるが、該多孔質シートにはスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体が含まれていてもよく、前記カーボンブラック粉末は該重合体で被覆された微粒子として含まれていてもよい。

【0037】ガス拡散電極は、陽イオン交換膜に対して例えば溶媒接着法や加熱プレス法等により密着される。本発明では、加熱プレスすると補強材の強度が低下するため、溶媒接着法を採用することが好ましい。溶媒接着法は、フッ素が含まれないアルコール類及び含フッ素溶媒の1種以上の溶媒に、0.1～50重量%のパーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換樹脂を溶解させた溶液を接着剤とし、この接着剤をガス拡散電極又は陽イオン交換膜の少なくとも一方に塗布してガス拡散電極と陽イオン交換膜を接合する方法である（特開平07-220741参照）。

【0038】セパレータには燃料ガス又は空気等の酸化剤ガスの通路となる溝が形成されていてガス拡散電極にガスを供給しており、例えば導電性カーボン板等が用いられる。

【0039】

【実施例】 【例1】 アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として、0.2モルのテトラフルオロエチレンと0.045モルの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{F}$ とを、70℃にて、5時間共重合し、イオン交換容量1.1ミリ当量/グラム乾燥樹脂の共重合体を得た。これを20% KOH水溶液中で90℃にて16時間かけて加水分解した後、1Nの塩酸に室温にて16時間浸漬して酸型に変換し、水洗乾燥後エタノールに溶解することにより、濃度8%のスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体の溶液を得た。

【0040】一方、径が12μmのフィラメントを9本撚った10デニールのポリエチレン繊維（商品名：ダイニーマSK-60、東洋紡社製、重量平均分子量400万）を用いて縦糸、横糸ともに密度が80本/インチの織布を織った。該織布を100℃にて加圧プレスして扁平化し、厚さを20μmとした。

【0041】上記織布に30kGyのγ線を照射した後、上記スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体の溶液に含浸させ乾燥する操作を繰り返し、厚さ30μmの補強された陽イオン交換膜を得た。

【0042】（強度測定）この陽イオン交換膜を90℃の純水中に浸漬した後、引張り強度を測定したところ、8.5kg/cm幅であった。

【0043】（膜抵抗測定）この陽イオン交換膜を25℃にて1Mの硫酸に24時間浸漬した後、交流で比抵抗を測定した。なお、測定において電解液は1Mの硫酸を使用し、電極には白金を使用した。有効膜面積は1.87cm²であり、LCRメータ（横河ヒューレッドパッカー社製）を用いて25℃にて比抵抗を測定した結果は、5Ω・cmであった。

【0044】【例2（比較例）】例1で得られたスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体の溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延させて乾燥し、厚さ30μmの補強されていない陽イオン交換膜を得た。

【0045】この陽イオン交換膜を用いた以外は例1と同様にして引張り強度及び比抵抗を測定したところ、引張り強度は0.3kg/cm、比抵抗は4.8Ω・cmであった。

【0046】【例3】例1で得られた織布に減圧下で20kGyのγ線を照射した後、該織布をスチレンモノマーに浸漬し、60℃にて96時間グラフト重合を行った。次いでトルエンで洗浄、乾燥した後、30重量%の濃度のクロロスルホン酸のテトラクロロエタン溶液に25℃にて16時間浸漬し、グラフト重合により得られた重合体のスチレンに基づく重合単位部にスルホンクロリド基を導入した。次に2Mの水酸化カリウム水溶液に90℃で2時間浸漬して加水分解した後、1Mの塩酸水溶液に90℃で2時間浸漬しスルホンクロリド基をスルホン酸基に変換した。グラフト率（100×（スルホン化後の織布乾燥重量－原料織布の重量）/原料織布の重量）は62%で、グラフト重合後の織布の厚さは30μmであった。

【0047】上記織布を用いた以外は例1と同様にして補強された厚さ35μmの陽イオン交換膜を得た。この陽イオン交換膜を用いた以外は例1と同様にして引張り強度及び比抵抗を測定したところ、引張り強度は8.9kg/cm、膜抵抗は5.2Ω・cmであった。

【0048】【例4】燃料極及び酸素極のガス拡散電極としては、カーボンブラックとPTFE（重量比で6：

4) とからなり、白金が担持された厚さ約 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、面積 10 cm^2 のシート (白金担持量 0.5 mg/cm^2) を使用した。接着剤としては、エタノールとジクロロペンタフルオロプロパンの重量比が 1 : 1 の混合溶媒に、例 1 で合成したスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体を溶解し、5 重量% の溶液を作製した。

【0049】 常温において、2 枚のガス拡散電極に対しそれぞれ 0.05 g の接着剤を塗布し、塗布面を内側にに向けて例 1 で得られた補強された陽イオン交換膜を挟んだ。次いで、これを手押しローラーで押し付け、常温で 2 時間乾燥した後、 60°C で 2 時間乾燥して膜電極接合体を得た。

【0050】 次に上記膜電極接合体を 2 枚のチタン製の集電体で挟み、さらにその外側に 2 組の PTFE 製のガス供給室を配置し、さらにその外側にヒーターを配置し、有効膜面積 10 cm^2 の燃料電池を組み立てた。

【0051】 燃料電池の温度を 80°C に保ち、酸素極に酸素、燃料極に水素をそれぞれ 2 気圧で供給し、電流密

度 1 A/cm^2 のときの端子間電圧を測定したところ 0.60 V であった。この条件で 1500 時間連続して運転したところ、1500 時間後も端子間電圧はかわらなかった。

【0052】 [例 5 (比較例)] 例 2 で製造した補強されていない陽イオン交換膜を用いた以外は例 4 と同様にして燃料電池を組み立てた。この燃料電池を用いて例 4 と同様にして電流密度 1 A/cm^2 のときの端子間電圧を測定したところ 0.60 V であった。例 4 と同様に連続運転したところ、1000 時間後に端子間電圧は 0.4 V に低下した。そこで、燃料電池を解体してみると、膜電極接合体のエッジの部分で陽イオン交換膜にしわが生じていた。

【0053】

【発明の効果】 本発明では、従来に比べ抵抗が低くかつ機械的強度が高い陽イオン交換膜を固体高分子電解質として使用しているため、長期にわたって高性能の固体高分子電解質型燃料電池が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA26 AA27 AA27X AA30
AA30X FA05 FB01 FC01
FC06 FD02
5H026 AA06 BB00 BB10 CX02 CX03
CX05 EE18 EE19 HH00 HH03
HH05